

1978

H. Kobler, R. Munz, Gasser Al Gasser und G. Simchen

1937

Liebigs Ann. Chem. 1978, 1937–1945

Eine einfache Synthese von Tetraalkylammoniumsalzen mit funktionellen Anionen

*Heinz Kobler¹⁾, Rudolf Munz²⁾, Gasser Al Gasser³⁾
und Gerhard Simchen^{*)**}*

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 27. Juni 1978, in veränderter Form am 17. August 1978

Tetraalkylammoniumsalze 2 mit funktionellen anionischen Gruppen erhält man durch Umsetzung von Tetraalkylammonium-tetrafluoroboraten mit entsprechenden Kaliumsalzen. — Tertiäre Amine werden von Chlorameisensäure-methylester zu Trialkylmethylammoniumchloriden 3 methyliert.

A Simple Synthesis of Tetraalkylammonium Salts with Functional Anions

Tetraalkylammonium tetrafluoroborates react with potassium salts to give corresponding tetraalkylammonium salts 2 with functional anionic groups. — Methylation of tertiary amines with methyl chloroformate affords trialkylmethylammonium chlorides 3.

Zur Einführung der Cyan-, Cyanato-, Thiocyanato- und Nitrogruppe durch S_N-Reaktionen wurden in letzter Zeit neuartige Methoden entwickelt. Flüssig-flüssig-Phasentransferkatalyse^{4–7)} und Ionenpaarextraktion⁸⁾ nutzen hierbei die Löslichkeit entsprechender Tetraalkylammoniumsalze im organischen Medium aus; in der Fest-flüssig-Phasentransferkatalyse werden durch Komplexierung von Alkalikationen nackte Anionen erzeugt⁹⁾. Breite Anwendung findet u. a. auch die nucleophile Substitution mit Alkalicyaniden und -nitriten in dipolar-aprotischen Medien^{10–13)}.

Uns interessierten S_N-Reaktionen mit den Salzen 2 in homogener Phase unter Anwendung aprotisch-polarer und unpolarer Lösungsmittel. Es konnte davon ausgegan-

¹⁾ Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

²⁾ Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Bredereck zum 75. Geburtstag gewidmet.

³⁾ H. Kobler, Diplomarbeit Univ. Stuttgart 1973, Teil der Dissertation Univ. Stuttgart 1975.

⁴⁾ R. Munz, Diplomarbeit Univ. Stuttgart 1975.

⁵⁾ Gasser Al Gasser, Diplomarbeit Univ. Stuttgart 1974.

⁶⁾ M. Makosza, Pure Appl. Chem. 43, 439 (1975).

⁷⁾ M. Makosza in Modern Synthetic Methods, Conference Paper of the International Workshop on Modern Synthetic Methods, 1976, (R. Scheffold), Schweizerischer Chemiker-Verband.

⁸⁾ J. Dockx, Synthesis, 1973, 441.

⁹⁾ E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 170 (1974).

¹⁰⁾ A. Brändström, Präparative Ion Pair Extraction, Apotekar-Societeten, Stockholm 1974.

¹¹⁾ G. W. Gokel und H. D. Durst, Synthesis, 1976, 168.

¹²⁾ N. Kornblum, Org. React. 12, 101 (1962).

¹³⁾ A. J. Parker, Adv. Org. Chem. 5, 1 (1965).

¹⁴⁾ A. J. Parker, Chem. Rev. 69, 1 (1966).

¹⁵⁾ D. Martin, H. G. Hauthal, Dimethylsulfoxid, Akademie Verlag, Berlin 1971.

gen werden, daß diese Methode die oben erwähnten in folgender Hinsicht ergänzt und erweitert: 1) Umsetzung hydrolyseempfindlicher und mit aprotisch-dipolarer Lösungsmitteln reagierender Substrate sollte keine Probleme auftreten. 2) Reaktionstemperatur und Lösungsmittel sind in weiten Grenzen variierbar.

Um die Salze 2 einer breiten präparativen Anwendung zuzuführen, bestand die erste Aufgabe darin, ein einfaches, allgemeines, vom Tetraalkylammonium- und Anion unabhängiges und mit hohen Ausbeuten verbundenes Syntheseverfahren zu entwickeln.

Eine solche allgemeine Methode ist in der Anwendung von Ionen austauschern zu sehen¹⁴⁾; allerdings erhält man die Salze 2 dann zunächst nur in Form verdünnter, wässriger Lösungen. Wesentlich günstigere Darstellungsmethoden für Tetrabutyl- und Trialkylbenzylammoniumsalze dieses Typs sind dagegen mit der Ionenpaareextraktion^{15,16)} aufgefunden worden. Ansonsten wurden bisher nur spezielle, oft kostspielige Synthesen beschrieben¹⁷⁻²³⁾.

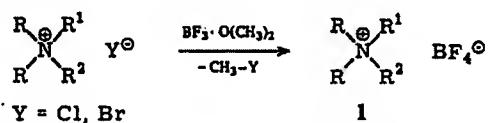
Wir fanden nun vor einiger Zeit, daß die Salze 2 höchst einfach und in beliebigen Mengen durch Umsetzung von Tetraalkylammonium-tetrafluoroboraten 1 mit entsprechenden Kaliumsalzen in Wasser oder verdünnten Alkoholen zugänglich sind^{1-3,24)}. Nach Absaugen vom sehr schwer löslichen Kaliumtetrafluoroborat und Entfernung der Lösungsmittel, die trotz der Hygroskopizität der Salze 2 keine Probleme aufwirft, erhält man letztere meist in 90- bis 100proz. Ausbeute*).

1	2	1	2						
2	R	R ¹	R ²	X	2	R	R ¹	R ²	X
a	Et	Et	Et	CN	i	n-Bu	n-Bu	n-Bu	OCN
b	n-Bu	n-Bu	n-Bu	CN	j	Et	Et	Et	SCN
c	Et	Et	Me	CN	k	n-Bu	n-Bu	n-Bu	SCN
d	n-Bu	n-Bu	Me	CN	l	Et	Et	Et	NO ₂
e	n-Bu	n-Bu	Et	CN	m	n-Bu	n-Bu	n-Bu	NO ₂
f	-(CH ₂) ₅ -	Me	Me	CN	n	Et	Et	Me	NO ₂
g	-(CH ₂) ₅ -	Et	Et	CN	o	n-Bu	n-Bu	Et	NO ₂
h	Et	Et	Et	OCN					

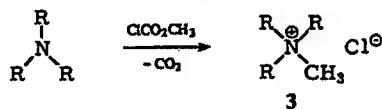
* Da die Löslichkeiten der Salze 2 von Interesse sind, wurden diese näherungsweise für einige aprotische Sölvantien ermittelt (Tabelle 6, Experimenteller Teil). — Die Thiocyanate 2j und k können auch aus Tetraalkylammoniumbromiden mit Kaliumthiocyanat in Aceton gewonnen werden.

- ¹⁴⁾ J. Słodar, Synth. Inorg. Met. Org. Chem. 1, 141 (1971).
- ¹⁵⁾ A. Brändström, P. Berntsson, S. Carlsson, A. Djurhuus, K. Gustavii, U. Junggren, Bo Lamm und B. Samuelsson, Acta Chem. Scand. 23, 2202 (1968).
- ¹⁶⁾ M. Makosza und E. Bialecka, Synth. Commun. 6, 313 (1969).
- ¹⁷⁾ D. Martin, H. Weise, H. J. Niclas und S. Rackow, Chem. Ber. 100, 3756 (1967).
- ¹⁸⁾ C. R. M. Crosky, F. W. Bergström und G. Waitkins, J. Am. Chem. Soc. 62, 2031 (1940).
- ¹⁹⁾ J. Pocker und D. N. Kevill, J. Am. Chem. Soc. 87, 4760 (1965).
- ²⁰⁾ M. M. Markowitz, J. Org. Chem. 22, 983 (1957).
- ²¹⁾ D. A. White und M. M. Baizer, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1973, 2230.
- ²²⁾ S. Andreades und E. W. Zahnow, J. Am. Chem. Soc. 91, 4181 (1971).
- ²³⁾ A. R. Norris, Can. J. Chem. 45, 2703 (1967).
- ²⁴⁾ G. Simchen und H. Kobler, Synthesis, 1975, 605.

Die Tetraalkylammonium-tetrafluoroborate 1 können zwar aus tertiären Aminen und Meerwein-Salzen gewonnen werden, ökonomischer jedoch erhält man diese auf bekannten Wegen aus Tetraalkylammoniumbromiden oder -chloriden mit Bortrifluorid-dimethylether²⁵⁾.



Wegen der Reaktionsträgheit von Alkylchloriden, ausgenommen der vom Allyltyp, bereitet die Synthese von Tetraalkylammoniumchloriden häufig Schwierigkeiten. In der decarboxylativen Methylierung tertiärer Amine mit Chlorameisensäure-methylester fanden wir nun einen günstigen Zugang zu diesen Salzen 3.



Auf dieser Methode basierend können die Trialkylmethyliammonium-tetrafluoroborate 1 im „Eintopfverfahren“ aus tertiären Aminen, Chlorameisensäure-methylester und Bortrifluorid-dimethylether erhalten werden.

Diese Alkylierungsreaktion ließ sich wegen der konkurrierenden β -Elimination nicht auf höherhomologe Chlorameisensäure-alkylester übertragen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für umfangreiche, finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Tetraethyl- und Tetrabutylammoniumbromid sowie die entsprechenden Tetrafluoroborate sind Handelsprodukte (Fa. Fluka, Schweiz).

Tetraalkylammoniumsalze 2 aus Tetraalkylammonium-tetrafluoroboraten 1. – *Allgemeine Vorschrift:* 1 mol Tetraalkylammonium-tetrafluoroborat 1 wird in Wasser oder wäßrigem Ethanol gelöst (vgl. Tabelle 1) und 1 mol Kaliumsalz in 100–130 ml Wasser innerhalb 20 min bei Raumtemp. unter Rühren zugetropft. Über Nacht wird gekühlt, vom Kaliumtetrafluoroborat abgesaugt und im Rotationsverdampfer bei Badtemp. $\leq 50^\circ\text{C}$ zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt nimmt man in 200 ml Lösungsmittel (vgl. Tabelle 1) auf, filtriert und destilliert i. Vak. erneut zur Trockene. Getrocknet wird zunächst im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid/Kaliumhydroxid und anschließend bei $50^\circ\text{C}/\text{ca. } 0.01 \text{ Torr}$. – Die Daten der Verbindungen 1 sind in Tabelle 1 aufgeführt. – Nahezu sämtliche Salze sind hygrokopisch.

Tetraalkylammoniumthiocyanate aus Tetraalkylammoniumbromiden. – *Allgemeine Vorschrift:* Zur Lösung von 0.1 mol Kaliumthiocyanat in 100 ml Aceton gibt man 0.1 mol Tetraalkyl-

²⁵⁾ C. M. Wheeler Jr. und R. A. Sandstedt, J. Am. Chem. Soc. 77, 2024 (1955).

Tabelle 1. Tetraalkylammoniumsalze 2 aus Tetraalkylammonium-tetrafluoroboraten 1

Reaktionsansatz Edukt	Reaktionsansatz Solvens	Aufarbeitung Produkt	Solvensa)	Reinausb. %	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	Summenformel (Molmasse)	Analyse					
								C	H	N	S		
1a	900 ml H ₂ O	2a; Tetraethyl- ammonium- cyanid ^{14,21,22}	200 ml EtOH	148.3	95	240	2060 (CN)	C ₉ H ₁₆ N ₂ (156.1)	Ber.	69.20	12.92	17.96	-
1b	3000 ml EtOH	2b; Tetrabutyl- ammonium- cyanid ^{8,15,23}	200 ml THF	252.2	94	92-93	2060 (CN)	C ₁₇ H ₃₆ N ₂ (288.5)	Ber.	76.04	13.52	10.43	-
1c	130 ml H ₂ O	2c; Triethylmethyl- ammoniumcyanid	200 ml EtOH	136.5	96	215-220	2070 (CN)	C ₈ H ₁₈ N ₂ (142.2)	Ber.	67.55	12.76	19.70	-
1d	2600 ml 50proz. EtOH	2d; Tributylmethyl- ammoniumcyanid	300 ml EtOH	212.6	94	78-81	2060 (CN)	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ (246.2)	Ber.	66.93	12.80	19.43	-
1e	800 ml 60proz. EtOH	2e; Tributylethyl- ammoniumcyanid	300 ml EtOH	194.5	81	60	2070 (CN)	C ₁₅ H ₃₂ N ₂ (240.2)	Ber.	74.34	13.61	12.39	-
1f	200 ml H ₂ O	2f; N,N-Dimethyl- piperidinium- cyanid	300 ml EtOH	133.2	95	215	2060 (CN)	C ₈ H ₁₆ N ₂ (140.2)	Ber.	73.62	13.72	11.89	-
1g	700 ml 60proz. EtOH	2g; N,N-Diethyl- piperidinium- cyanid	300 ml EtOH	161.5	96	274	2060 (CN)	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ (168.3)	Ber.	71.36	11.98	16.65	-
									Gef.	67.96	11.74	19.46	-
									Ber.	70.86	12.24	16.32	-

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Reaktionsansatz Reakt. Solvens	Aufarbeitung Produkt Solvans ^{a)}	Reinausb. g	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	Summenformel (Molmasse)	C H N S				
1a 900 ml H ₂ O	2h; Tetraethyl- ammonium- cyanat ¹⁷⁾	600 ml CH ₂ Cl ₂	155.0 90	284 ^{b)}	C ₈ H ₂₀ N ₂ O (172.3)	Ber. Gef.	62.74 62.74	11.71 12.00	16.26 16.42	-
1b 3000 ml 50proz. EtOH	2i; Tetraethyl- ammoniumcyanat	800 ml CH ₂ Cl ₂	267.4 94	86–88	C ₁₇ H ₃₆ N ₂ O (284.5)	Ber. Gef.	71.76 71.64	12.75 12.91	9.84 9.73	-
1a 1500 ml H ₂ O	2j; Tetraethyl- ammonium- thiocyanat ²⁰⁾	400 ml CH ₂ Cl ₂	181.7 96	242	C ₉ H ₂₀ N ₂ S (188.3)	Ber. Gef.	57.40 56.83	10.71 10.81	14.88 15.06	17.05 16.81
1b 3000 ml 50proz. EtOH	2k; Tetraethyl- ammonium- thiocyanat	600 ml CH ₂ Cl ₂	288.5 96	119–120	C ₁₇ H ₃₆ N ₂ S (300.5)	Ber. Gef.	67.94 67.45	12.02 12.05	9.32 9.34	10.67 10.89
1a 1000 ml H ₂ O	2l; Tetraethyl- ammonium- nitrit ¹⁹⁾	300 ml CHCl ₃	148.0 84	228	C ₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (176.3)	Ber. Gef.	54.51 54.27	11.44 11.49	15.89 14.95	-
1b 3000 ml 50proz. EtOH	2m; Tetraethyl- ammoniumnitrit	500 ml CH ₂ Cl ₂	274.0 95	106–108	C ₁₆ H ₃₆ N ₂ O ₂ (288.4)	Ber. Gef.	66.60 66.86	12.16 12.31	9.71 9.99	-
1c 200 ml H ₂ O	2n; Triethylmethy- ammoniumnitrit	400 ml CHCl ₃	112.0 69	258	C ₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ (162.2)	Ber. Gef.	51.82 51.56	11.18 11.28	17.27 17.43	-
1e 700 ml 60proz. EtOH	2o; Tributylethy- ammoniumnitrit	500 ml CHCl ₃	250.0 96	58–62	C ₁₄ H ₃₂ N ₂ O ₂	Ber. Gef.	64.57 64.20	12.34 12.53	10.76 10.86	-

^{a)} Zur Aufnahme des Rohprodukts.^{b)} Lit.¹⁷⁾; 258–260°C.

ammoniumbromid, röhrt 12 h bei Raumtemp., saugt ab, engt i. Vak. zur Trockene ein und trocknet im Exsikkator über Kaliumhydroxid. – Ergebnisse in Tabelle 2.

Tabelle 2. Aus Tetraalkylammoniumbromiden erhaltene Tetraalkylammoniumthiocyanate 2

Nr.	-thiocyanat	Ausbeute g	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
					C	H	N	S	
2j	Tetraethyl- ammonium- ²⁰⁾	18.6	99	242	$C_9H_{20}N_2S$ (188.3)	Ber. 57.40 Gef. 57.49	10.71 10.72	14.88 15.01	17.05 16.89
2k	Tetrabutyl- ammonium-	29.9	100	119–120	$C_{17}H_{36}N_2S$ (300.5)	Ber. 67.94 Gef. 67.93	12.02 11.90	9.32 9.59	10.67 10.63

Trialkylmethylaminoniumchloride 3 aus tertiären Aminen und Chlorameisensäure-methylester. – Allgemeine Vorschrift: Zu 0.2 mol tertiärem Amin in 130 ml Dichlormethan wird bei -15°C (Eis-Kochsalz-Kühlung) eine Lösung von 0.2 mol Chlorameisensäure-methylester in 50 ml Dichlormethan unter Röhren zugetropft. Man läßt über Nacht stehen und erhitzt danach zum Sieden bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 1 h). Die Verbindung 3a wird aus der Lösung mit Ether gefällt; bei den Substanzen 3b–d wird das Dichlormethan i. Vak. abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert. – Die Daten der Verbindungen 3 sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Aus tertiären Aminen und Chlorameisensäure-methylester dargestellte Trialkylmethyl-
ammoniumchloride 3

Nr.	-chlorid	Ausbeute g	Schmp. [°C] (Umkrist. aus)	Summen- formel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	Cl	N
3a	Triethyl- methyl- ammonium-	30.3	100	$C_7H_{18}ClN$ (151.7)	Ber. 55.43 Gef. 55.69	11.96 12.03	23.38 22.82	9.24 9.37
3b	Tributyl- methyl- ammonium-	42.0	91	$C_{13}H_{30}ClN$ (235.8)	Ber. 66.22 Gef. 66.10	12.82 12.63	15.03 14.85	5.94 6.07
3c	<i>N,N</i> -Di- methylpyrro- lidinium-	22.0	81	$C_6H_{14}ClN$ (135.6)	Ber. 53.12 Gef. 52.83	10.41 10.45	26.14 26.31	10.33 10.29
3d	<i>N,N</i> -Di- methyl piperidinium-	25.6	85	$C_7H_{16}ClN$ (149.7)	Ber. 56.17 Gef. 56.17	10.78 10.97	23.70 23.70	9.36 9.59

a) Lit.²⁶⁾: 284 °C.

b) Lit.²⁷⁾: 324–325 °C.

Tetraalkylammonium-tetrafluoroborate 1 aus Tetraalkylaminoniumbromiden und -chloriden mit Bortrifluorid-dimethylether. – Allgemeine Vorschrift: Zu einem Gemisch aus 1 mol Bromid oder Chlorid und 150 ml Acetonitril gibt man bei Raumtemp. unter Röhren 2.1 mol Bortrifluorid-dimethylether. Man erhitzt 2–18 h auf 50–80 °C (vgl. Tabelle 4) bis die Gasentwicklung (Methylbromid bzw. -chlorid) beendet ist. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. wird

26) E. Groenstein Jr., E. P. Blanchard, D. A. Gordon und R. W. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. 81, 4842 (1959).

27) V. M. Solowjew und A. P. Skoldinow, Zh. Obshch. Khim. 32, 439 (1962).

Tabelle 4. Aus Tetraalkylammoniumbromiden und -chloriden erhaltene Tetraalkylammonium-tetrafluoroborate 1

Ausgangs- substanz	-tetrafluoro- borat	Nr.	Reakt.-Zeit und -Temp.	Ausbeute g	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
							C	H	N
Tetraethyl- ammoniumbromid	Tetraethyl- ammonium bromid	1a	18°C, 50 h 4°C, 80 h	204.0	94 (Ethanol)	C ₈ H ₂₀ BF ₄ N (217.1)	Ber.	44.28	9.26
Tetrabutyl- ammoniumbromid	Tetrabutyl- ammonium- bromid	1b	18°C, 50 h	207.5	63 (10proz. Ethanol)	C ₁₆ H ₃₆ BF ₄ N (329.3)	Gef.	44.47	9.14
N,N-Dimethylpiperidi- numchlorid (3d)	N,N-Dimethyl- piperidinium	1f	4°C, 50 h	150.8	75 (Ethanol)	C ₇ H ₁₆ BF ₄ N (201.0)	Ber.	58.35	11.01
N,N-Dimethylpyrroli- diumchlorid (3e)	N,N-Dimethyl- pyrrolidinium	1p	4°C, 60 h	172.0	92 (Ethanol)	C ₆ H ₁₄ BF ₄ N (187.0)	Gef.	58.58	11.32

a) Lit. 29: 365–368°C.

b) Lit. 29: 155°C.

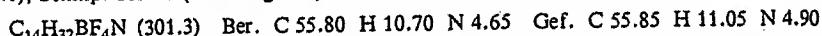
umkristallisiert. — Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der Verbindungen 1 sind in Tabelle 4 angegeben.

Trialkylmethylenammonium-tetrafluoroborate 1 aus tertiären Aminen, Chlorameisensäure-methylester und Bortrifluorid-dimethylether. — Allgemeine Vorschrift: Zu 1 mol tertiärem Amin in 600 ml Dichlormethan tropft man unter Röhren und Eis-Kochsalz-Kühlung (Temp. des Reaktionsgemisches -15°C) 1 mol Chlorameisensäure-methylester in 150 ml Dichlormethan, läßt 12 h stehen und erhitzt bis zum Ende der Kohlendioxidentwicklung (ca. 1 h) zum Sieden. Man kühl auf Raumtemp., gibt 2 mol Bortrifluorid-dimethylether zu und erhitzt 6 h zum Sieden. Die Lösungsmittel werden i. Vak. abdestilliert; der Rückstand wird umkristallisiert. — Ergebnisse in Tabelle 5.

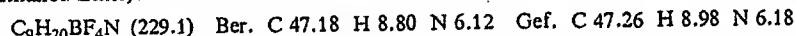
Tabelle 5. Aus tertiären Aminen, Chlorameisensäure-methylester und Bortrifluorid-dimethylether dargestellte Trialkylmethylenammonium-tetrafluoroborate 1

Nr.	-tetrafluoro-	Ausbeute	Schmp.	Summenformel	Analyse			
					(Molmasse)	C	H	N
1c	Triethylmethyl-	168.5	83	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{N}$ (203.0)	Ber. 41.10 Gef. 41.13	8.94 8.98	6.90 6.82	
1d	Tributylmethyl-	204.0	71	$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{N}$ (287.2)	Ber. 54.36 Gef. 54.20	10.53 10.80	4.88 4.98	

Tributylethylammonium-tetrafluoroborat (1e): Zu 92.7 g (0.5 mol) Tributylamin in 100 ml Dichlormethan gibt man bei Eiskühlung unter Röhren 95.0 g (0.5 mol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat. Nach 6stdg. Röhren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingeengt. Ausb. 86.0 g (57%); Schmp. 165°C (aus Essigester).



N,N-Diethylpiperidinium-tetrafluoroborat (1g): Zu 11.30 g (0.1 mol) *N*-Ethylpiperidin in 10 ml Dichlormethan tropft man unter Röhren und Eis-Kochsalz-Kühlung 19.10 g (0.10 mol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 20 ml Dichlormethan. Nach 2stdg. Röhren bei Raumtemp. wird i. Vak. zur Trockene eingeengt. Ausb. 20.2 g (88%); Schmp. $287-289^{\circ}\text{C}$ (nach Umfällung aus Ethanol/Ether).



Löslichkeit der Salze 2: Näherungsweise Richtwerte wurden dadurch bestimmt, daß je 0.5 g 2 unter Röhren so lange bei Raumtemp. mit Lösungsmittel versetzt wurden, bis vollständige Auflösung eingetreten war. — Ergebnisse in Tabelle 6.

Tabelle 6. Nährungswerte von Löslichkeiten einiger Tetraalkylammoniumsalze 2 in verschiedenen Solventien bei Raumtemperatur

Gelöstes Salz Nr.	Name	<i>N,N</i> -Dimethyl- formamid	Menge 2 (g), die sich in 100 ml des folgenden Lösungsmittels löst				
		Aceto- nitril	Aceton	Chloroform	Dichlor- methan	Tetrahydro- furan	Benzol
2a	Tetraethylammoniumcyanid	15	35	0.8	—	25	—
2b	Tetrabutylammoniumcyanid	50	70	60	—	80	40
2c	Triethylmethylammoniumcyanid	30	120	—	—	40	—
2d	Triethylmethylammoniumcyanat	40	100	—	—	50	—
2h	Tetraethylammoniumcyanat	25	40	3.5	—	40	—
2i	Tetraethylammoniumcyanat	80	45	50	—	50	—
2j	Tetraethylammoniumthiocyanat	65	50	15	70	60	40
2k	Tetraethylammoniumthiocyanat	100	150	120	150	170	—
2l	Tetraethylammoniumnitrit	15	50	—	40	40	120
2m	Tetraethylammoniumnitrit	150	150	100	100	100	—
2n	Triethylmethylammoniumnitrit	90	100	5	41	54	100

[80/78]